

E28

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-40845

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)2月27日

C 03 C 17/30

A-8017-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 低反射率ガラス

⑭ 特 願 昭59-159097

⑮ 出 願 昭59(1984)7月31日

⑯ 発 明 者	松 尾 仁	横浜市緑区荏田南1-20-3-304
⑰ 発 明 者	山 岸 展 幸	横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
⑱ 発 明 者	大 西 啓 一	横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
⑲ 出 願 人	旭硝子株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑳ 代 理 人	弁理士 内 田 明	外1名

明 細 書

1 発明の名称

低反射率ガラス

2 特許請求の範囲

1. ガラス表面上に又はガラス表面に形成されたプレコート膜面上に、含フッ素シリコン化合物の縮合体からなる低反射加工剤の塗膜が形成されてなる低反射率ガラスにおいて、上記低反射加工剤の塗膜と上記ガラス表面又はプレコート膜とが水酸基を2個以上含有する有機多ヒドロキシ化合物からなる厚さ0.01μ以下の薄膜を介して結合されていることを特徴とする低反射率ガラス。

2. 有機多ヒドロキシ化合物が多価アルコール類である特許請求の範囲第1項記載の低反射率ガラス。

3. プレコート膜が金属酸化物を含有する縮合体からなる特許請求の範囲第1項記載の低反射率ガラス。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ガラス表面の反射性を低下させた低反射率ガラスに関し、更に詳しくは、ガラス表面上またはガラス表面に形成されたプレコート膜面上に多価アルコール類の如き特定の水酸基含有化合物からなる薄膜が形成され、該薄膜上に特定の低反射加工剤が形成されてなる低反射率ガラスに関するものである。

〔従来の技術〕

建築物や車輛のガラス窓、ガラスドア、ショーウィンド、ショーケース、光学レンズ、メガネレンズ、サングラス、フィルター、テレビジョン前面ガラス、その他のガラス製品は太陽光、照明光の反射によるギラツキや眩しさ、あるいは周囲の景観が映り、透視性や透明性に支障をもたらしている。また、太陽光の利用などにおいて、例えば太陽熱温水器は集熱効率を向上せしめるために集熱部に用いるガラスなどの透光材料の反射損失を除去、または低減化させ、大量のエネルギーを通過させることが必要であ

る。

従来から、ガラス表面の反射防止は光学部品のレンズを中心に開発が進められてきている。ガラス表面の可視光の反射防止には MgF_2 、氷晶石などからなる単層膜が、また赤外用には SiO_2 、 CeO_2 、 ZnS などからなる単層膜、 SiO_2-MgF_2 、三硫化ひ素ガラス- WO_3 -氷晶石などからなる複層膜が、更に紫外用には SiO_2 、 LiF などからなる単層膜が反射防止膜として真空蒸着法あるいはスパッタリング法によつて形成され、例えば、光学レンズ、メガネレンズ、フィルターなどに実用化されている。

一方、ガラス表面に高分子物質からなる低反射加工剤を塗布、吹付け、あるいは加工剤中に浸漬することにより低反射性の塗膜を形成せしめる低反射加工剤あるいは加工方法が提案されている。

しかしながら、ガラス表面の低反射化方法において、上記の真空蒸着法あるいはスパッタリング法は装置の機構上及びコスト面から適応物

品は比較的小型の精密光学部品に限定され、しかも連続的生産には適していない。また低反射加工剤の塗膜を塗布、吹付け、あるいは浸漬などの方法によつて形成する方法においては、ガラスと低反射加工剤との接着力が弱く、更に形成された塗膜は耐擦傷性に劣り、耐久性に問題がある。例えば低反射塗膜の形成されたガラスの汚染に対する洗浄作業などによつて塗膜は損傷を受け、容易に剝離してしまい、反射防止の効果が急激に低下するという欠点がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来より、ポリフルオロ基含有化合物はフッ素原子の分極率が小さく、従つて屈折率も低く、例えば C_6F_{11} の屈折率は1.271(25℃、以下同じ)、 $(C_6F_5)_3N$ は1.290、 $(CF_2=CF_2/CF_2OCF=CF_2)$ の重合体は1.330であり、ガラスや透明プラスチックなどの透明基体の表面にかかる化合物の塗膜を形成せしめることにより低反射率化できることは知られている。而して、透明基体との接着性においてポリフルオ

ロ基含有シラン化合物が好適であり、ポリフルオロ基含有シラン化合物として例えば $R_fO_2H_4$ 、 SiX_3 (但し R_f はポリフルオロアルキル基、 X は Cl 、アルコキシ基)を主体とした改良低反射加工剤が本発明と同一出願人によつて、特開昭58-167448号公報、特開昭58-211701号公報、特開昭59-26944号公報などに開示されている。ポリフルオロ基含有シラン化合物からなる低反射加工剤において、ガラスとの接着性の向上は、例えばプレコート塗膜との複層塗膜構造が有効ではあるが、本発明者は、前記の如き反射防膜の劣化や剝離という問題点の認識に基づいて、小型精密光学部品ガラスはもとより、大型ガラスにも応用が可能であつて、ガラスの透視性、透明性を損なわず、塗布、吹付け、浸漬など既知の簡便な方法によつてガラス表面に反射防止加工剤の塗膜が形成され、その塗膜の性能は可視光域を平均に低反射化せしめ、しかも接着性、耐擦傷性に優れ、且つその性能が長期に亘つて持続し得る

低反射率ガラスを提供すべく種々研究、検討を行なつた。その結果、低反射加工剤の塗膜形成前に、被塗膜形成面を水酸基を有する化合物によつて処理することによつて薄膜を形成した後、含フッ素シリコン化合物からなる低反射加工剤の塗膜を形成せしめると、形成された塗膜の接着性はもとより、塗膜硬度及び耐擦傷性が顕著に向上するという事実を見出し本発明を完成するに至つたものである。

〔問題を解決するための手段〕

本発明は、ガラス表面上に又はガラス表面に形成されたプレコート膜面上に、含フッ素シリコン化合物の縮合体からなる低反射加工剤の塗膜が形成されてなる低反射率ガラスにおいて、上記ガラス表面又はプレコート膜とが水酸基を2個以上含有する有機多ヒドロキシ化合物からなる厚さ0.01 μ 以下の薄膜を介して結合されていることを特徴とする低反射率ガラスを提供するものである。

本発明において、水酸基を2個以上含有する

有機多ヒドロキシ化合物としては多価アルコール類であるのが好ましく、かかる多価アルコール類としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。かかる多価アルコール類は単独または、相溶性を有する水、あるいはメタノール、エタノールなどの溶媒によつて希釈した溶液を用いる。また、ポリビニルアルコール、ポリヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどの可溶性溶媒溶液であつてもよい。更に、ガラス表面またはプレコート膜との接着性、あるいは上層塗膜との接合性を向上せしめる目的でテトラアルコキシシラン化合物の縮合体を添加混合せしめることもできる。テトラアルコキシシラン化合物の縮合体は、例えばテトラアルコキシシラン化合物をエタノール溶媒中、1%酢酸水溶液の存在下、反応せしめる

ことによつて調製される。(以下、水酸基を2個以上含有する有機多ヒドロキシ化合物は多価アルコール類を代表して説明する。)

ガラス表面又はガラス表面に形成されたプレコート膜への多価アルコール類の処理による薄膜の形成方法は特に限定されない。而して、多価アルコール類の薄膜は、その厚さが 0.01μ 以下、好ましくは単分子層である。多価アルコール類の薄膜が光学的膜厚であると低反射率ガラスとしての低反射率化は不十分なものとなり、しかも形成された低反射加工剤の塗膜硬度は低いものとなる。多価アルコール類の薄膜の膜厚と薄膜形成方法との関係において、薄膜の厚さムラは好ましくない。好適な薄膜形成方法は多価アルコール類への浸漬法、スピニング法などである。ガラス表面は、洗剤及び希釈フッ酸などで洗浄し、水洗後、更に純水にて洗浄し、乾燥して、多価アルコール類の処理により、薄膜を形成せしめる。

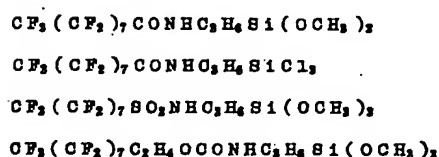
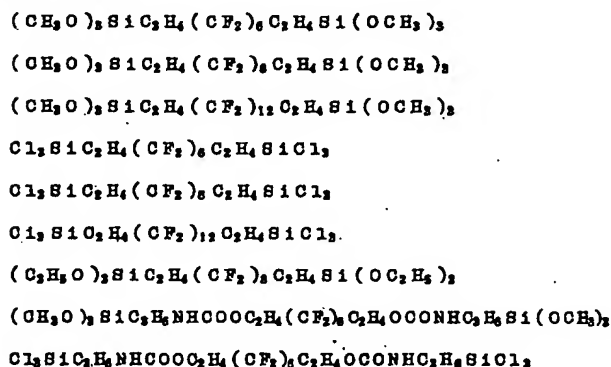
ガラス表面に形成されてなるプレコート膜は、

低反射加工剤の塗膜硬度や低反射性能の向上に有用なものであれば限定されないが、好ましいものとして、金属酸化物を含有する縮合体が挙げられる。かかる金属酸化物を含有する縮合体としては TiO_2 系化合物、 ZrO_2 系化合物の縮合体、あるいは TiO_2 系化合物と SiO_2 系化合物との共縮合体、 ZrO_2 系化合物と SiO_2 系化合物との共縮合体が好ましいものとして例示され得る。更に具体的に TiO_2 系化合物を代表して例示すれば $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_3H_7)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ などのテトラアルコキシチタン及びこれらの低重合体、 $Ti(O-1C_3H_7)_3[OC(CH_3)CH_2OCH_3]_2$ 、 $Ti(O-1C_3H_7)_2[OC(CH_3)CH_2OCH_3]_4$ 、 $Ti(O-1C_3H_7)_2[OC(CH_3)CH_2OCH_3]_3$ などのチタンキレート化合物が挙げられる。また金属酸化物と共縮合体を形成する SiO_2 系化合物としては、例えば $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(OC_3H_7)_4$ 、 $Si(OC_4H_9)_4$ などのテトラアルコキシシラン、 $HSi(OCH_3)_3$ 、 $HSi(OC_2H_5)_3$ 、 $HSi(OC_3H_7)_3$ 、 $HSi(OC_4H_9)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ 、

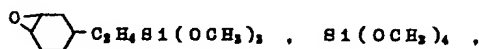
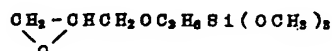
$CH_3Si(OC_3H_7)_3$ 、 $CH_3Si(OC_4H_9)_3$ などのトリアルコキシシラン、 $\bigtriangleup_O CH_2OC_2H_5Si(OR)_2$ などのシランカップリング剤が挙げられる。金属酸化物を含有する縮合体において、上記例示の金属酸化物の配合割合は、縮合体中少なくとも20重量%以上、好ましくは30重量%以上配合される。金属酸化物を含有する縮合体は金属酸化物、 SiO_2 系化合物及び必要により添加剤、例えばポリエチレングリコール、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール、あるいはメラミン樹脂、エポキシ樹脂などを配合した後、エタノール、ブタノールなどのアルコール系溶媒の単独または混合溶液中で、酢酸、塩酸などの存在下に加水分解反応せしめることによつて調製される。ガラス表面には通常の塗布方法によつて塗布され、室温にて乾燥後、 $200^\circ C \sim 550^\circ C$ に加熱して硬化され、厚さ $0.1 \sim 1.0\mu$ 程度のプレコート膜が形成される。

ガラス表面上又はガラス表面に形成されたプレコート膜面上に処理されて形成された特定水

酸基含有化合物の薄膜は、室温にて風乾後、その薄膜上に含フッ素シリコン化合物の縮合体からなる低反射加工剤が塗布される。多価アルコール類の薄膜上に形成される含フッ素シリコン化合物の縮合体において、含フッ素シリコン化合物は、ポリフルオロアルキレン基含有ビスシラン化合物にポリフルオロアルキル基含有シラン化合物、及びシランカップリング剤とを併用するのが好ましい。ポリフルオロアルキレン基含有ビスシラン化合物の代表的なものを例示すると



などが挙げられる。また、シランカップリング剤としては

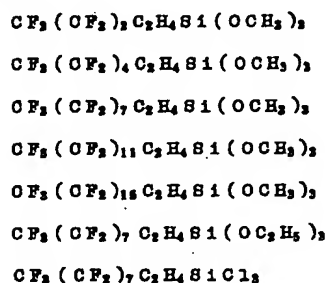


$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, SiCl_4 , HSiCl_3 , CH_3SiCl_3 などが例示される。

本発明の低反射率ガラスに用いられる含フッ素シリコン化合物の縮合体からなる低反射加工剤は、アルコール系溶媒、例えばテトラノール中で触媒として酢酸及び有機錫化合物の存在下に、ポリフルオロアルキレン基含有ビスシラン化合物、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物及びシランカップリング剤とを室温にて加水分解反応する方法によつて得られる。そ

などの炭素数4～20のポリフルオロアルキレン基含有トリアルコキシビスシラン化合物、トリクロロビスシラン化合物が挙げられる。かかるポリフルオロアルキレン基含有ビスシラン化合物からなる塗膜の硬度は高いが、フッ素含有率に比し、屈折率は高いので単独では低反射加工剤としては適当でないので、本発明の含フッ素シリコン化合物の縮合体からなる低反射加工剤は、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物及びシランカップリング剤とを含有せしめるのが好ましい。

ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物を例示すると



それぞれの化合物及びシランカップリング剤の配合割合は、好適な低反射率ガラス用の塗膜とするために、最適な量が適宜選択される。

本発明の低反射率ガラスにおいて、多価アルコール類の薄膜上に形成される含フッ素シリコン化合物の縮合体からなる低反射加工剤の塗膜の形成は、上記加水分解反応によつて調製された低反射加工剤を通常の塗布方法によつて塗布、例えばはけ塗り、ロール塗り、吹付け、浸漬、スピニングなどの各種方法によつて行なわれ、塗布後は120℃～250℃に加熱されて硬化し、塗膜が形成される。上層塗膜としての低反射加工剤の塗膜の厚さは1μ～0.05μであるのが塗膜硬度、耐擦傷性及び低反射性において好適である。

次に本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例で使用する多価アルコール類、該多価アルコール類の薄膜上に形成される含フッ素シリコン化合物の縮合体からなる低反射加工剤及びプレコート膜用溶液は次の如く調製される。

合成例

A) 多価アルコール類

多価アルコール類の調製において、多価アルコール類と溶媒との配合割合を第1表に示す。第1表の配合物を室温にて時間攪拌して調製する。

第 1 表

多価アルコール類 №	配 合 割 合 (g)		
	多価アルコール類	溶 媒	そ の 他
a	エチレングリコール 300	—	—
b	ペンタエリスリトール 6	水 294	—
c	ポリビニルアルコール 6	水 294	—
d	ポリヒドロキシエチルメタクリレート 6	メタノール 294	—
e	エチレングリコール 3	エタノール 147	テトラアルコキシラン縮合体*) 150
f	ポリヒドロキシエチルメタクリレート 3	水 147	テトラアルコキシラン縮合体*) 150

*) テトラエトキシシラン15.2g、エタノール277.6g、1%酢酸水溶液7.2gを室温にて1週間攪拌して調製。

エタノール 157.8

n-ブタノール 81.0

実施例 1

屈折率 1.52 のガラス板 (ソーダ石灰ガラス、5 × 5 cm) を用意し、洗剤にて洗浄後、2%フッ酸水溶液に1分間浸漬して引上げ、蒸留水により洗浄後、室温にて風乾した。このガラス板を合成例 A) 多価アルコール類にて調製した № a に浸漬して引上げ、蒸留水にて洗浄後、風乾した。次いで、合成例 B) 含フッ素シリコン化合物の縮合体からなる低反射加工剤にて調製した低反射加工剤溶液に浸漬し 4 cm/分の速度で引上げた後、160℃に2時間保持して熱硬化せしめた。形成した塗膜の膜厚を“タリステップ” (Rank Taylor Hobson 社製) を使用して針圧測定より求めたところ 0.9 μm であり、また、屈折率は 1.40 であった。

得られた低反射率ガラスについて、次の方法により特性を測定した。

反射率：自記分光光度計正反射光測定付属装

B) 含フッ素シリコン化合物の縮合体からなる低反射加工剤

次の配合物 (g) を室温にて 24 時間攪拌して調製する。

$(\text{OCH}_3)_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	11.7
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (但し、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ の混合物で平均値 C_9)	5.1
$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	3.8
1% 酢酸水溶液	4.4
ジラウリン酸ジブチル錫	0.1
n-ブタノール	275.1

C) プレコート膜用溶液

次の配合物 (g) を室温にて 1 週間攪拌した後、戸過することによつて調製する。

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	29.5
$\text{Ti}(\text{OO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$	47.2
アセチルアセトン	20.5
水	11.0
酢酸	2.1
酢酸エチル	1.8

置 (日立製作所製：323 型) を使用し、波長 400 ~ 700 nm の入射角 5° における平均反射率を測定。

鉛筆硬度：鉛筆引き試験機 (JIS-K5401) を使用。

耐擦傷性：ガーゼによりガラス表面を 100 回擦動し、その前後のタングステンランプによる光線透過比を測定。

それらの測定結果は、反射率 1.8%、鉛筆硬度 3B、光線透過比 100% (傷がないため、光線透過量が低下しない) であった。

実施例 2 ~ 6

実施例 1 における合成例 A) の多価アルコール類を № b ~ f に変えた他は実施例 1 と同様に処理して、低反射率ガラスを得た。

得られた低反射率ガラスの特性を測定し、それらの結果を第 2 表に示した。

第 2 表

	多価アルコール類 No	反 射 率 (%)	鉛筆硬度	光線透過比 (%)
実施例 2	b	1.8	4 H	100
# 3	c	1.8	2 H	99
# 4	d	1.8	2 H	99
# 5	e	1.8	5 H	100
# 6	f	1.8	5 H	100

実施例 7 ~ 8

実施例 1 と同様に洗浄後、風乾したガラス板を、合成例 C) プレコート膜用溶液にて調製したプレコート膜用溶液に浸漬し、11 cm/分の速度で引上げた後、30 分間室温で風乾、次いで 540℃にて 30 分間保持して熱硬化せしめ、膜厚 0.14 μ、屈折率 1.80 のプレコート膜を形成した。次に、このプレコート膜の形成されたガラス板を実施例 1 における多価アルコール類 No. a 及び実施例 6 における多価アルコール類

板にプレコート膜が形成され、次いで、多価アルコール類によつて処理することなく、合成例 B) の低反射加工剤に浸漬して、実施例 7 と同様に処理し、低反射率ガラスを得た。

比較例 3

実施例 1 と同様のガラス板を無処理のまま用意した。

比較例 1 ~ 2 にて得られた低反射率ガラス及び比較例 3 のガラス板について特性を測定し、それらの結果を第 4 表に示した。

第 4 表

	プレコート膜	多価アルコール類 No	反 射 率 (%)	鉛筆硬度	光線透過比 (%)
比較例 1	—	—	1.8	HB	92
# 2	有	—	0.8	H	95
# 3	—	—	4.2	—	100

〔 発 明 の 効 果 〕

以上の如く、本発明の低反射率ガラスは可視

No. f に同様に浸漬して引上げ、蒸留水にて洗浄後、風乾した。続いて、実施例 1 及び 6 と同様に合成例 B) にて調製した低反射加工剤を処理して低反射率ガラスを得た。

得られた低反射率ガラスの特性を測定し、それらの結果を第 3 表に示した。

第 3 表

	多価アルコール類 No	反 射 率 (%)	鉛筆硬度	光線透過比 (%)
実施例 7	a	0.8	3 H	99
# 8	f	0.8	5 H	100

比較例 1

実施例 1 と同様に洗浄後、風乾したガラス板を、多価アルコール類によつて処理することなく、合成例 B) の低反射加工剤に浸漬して、実施例 1 と同様に処理し、低反射率ガラスを得た。

比較例 2

実施例 7 と同様に洗浄後、風乾したガラス

光域における反射率が 0.8 ~ 1.8 % であり、通常のソーダ石灰ガラスの反射率 4.2 % に対し優れた低反射性を有し、しかも形成された塗膜の硬度は鉛筆硬度が 2 H ~ 5 H であつて、硬度も優れたものである。更に、その塗膜は汚れによる清掃作業などによつて発生する傷などに対して優れた耐擦傷性を有し、低反射性が長期に亘つて持続されるという特徴を有するものである。

本発明の低反射率ガラスの用途は、特に限定されることなく、例えば建築物の窓ガラス、ガラスドア、ショーウィンド、ショーケース、車輛の窓ガラス、光学レンズ、メガネレンズ、フィルター、テレビジョン前面防眩ガラス、時計ガラス、その他のガラス製品などに効果が期待されるものである。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一